

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59048773 A**(43) Date of publication of application: **21.03.84**

(51) Int. Cl.

G03G 9/08(21) Application number: **57160155**(22) Date of filing: **13.09.82**(71) Applicant: **CANON INC**(72) Inventor: **OSAKI ICHIRO
USHIYAMA NAUYUKI
NAKAHARA TOSHIKI****(54) MICROCAPSULE TONER****(57) Abstract**

PURPOSE: To obtain durable microcapsule toner which has high completeness of coating and superior function separation characteristics and eliminates the peeling of the coating, by providing a PVA layer as an intermediate layer between core material and wall material.

CONSTITUTION: The PVA layer is provided as the intermediate layer between the core material and wall

material to manufacture the microcapsule toner. The core material is capsuled with PVA, and then the core material is protected from a solvent used during the next capsuling by the wall material, so deterioration in the function of the wall material due to the mixture of the core material into the wall material is eliminated and the wettability and tightness of the wall material are improved to obtain the toner with high shock resistance.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—48773

⑤ Int. Cl.³
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7265—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ マイクロカプセルトナー

⑯ 特 願 昭57—160155

⑰ 出 願 昭57(1982)9月13日

⑱ 発 明 者 大崎一郎
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内⑲ 発 明 者 牛山尚之
東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 中原俊章
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内⑳ 出 願 人 キャノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番
2号

㉑ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

マイクロカプセルトナー

2. 特許請求の範囲

芯物質と壁物質との中間層として、ポリビニルアルコール層を設けたマイクロカプセルトナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法などに用いられるマイクロカプセル型のトナーに関する。

従来、静電写真用あるいは静電印刷用あるいは磁気記録用トナーとしては、主に樹脂に顔料および必要に応じて磁性材料を分散、混練し、5～30μ位の微粒子に粉碎したものが使用されている。

トナーに要求される性能は、現像性、定着性、耐久性、安定性、耐環境性等多岐にわたっており、一つの材料で、これら諸性能の全てを満たす事は困難である。このため、現像性等、主としてトナーのサーフェスに係わる機能と、定着性等、

主としてトナーのバルクに関わる機能とに分離して、定着性の良好な材料を芯物質として、その周囲に現像性に優れた材料で包み込んだ、所謂マイクロカプセルトナーの提案がなされている。特に、近年、熱定着方式にかわり、トナーを圧力により、定着基材（多くは転写紙上）に押しつぶして定着を行なう、加圧定着方式を利用した機械が、多く発表されている。これはトナーを圧力で定着させるために、熱源が不用であり、火災の危険もなく、装置も簡略化でき、また定着機が加熱されるまでの待時間も無く、高速化への適応性も高いが、現在までに発表されたものは、いずれも定着圧力が銀圧35 kg/cm²以上と高く、定着装置の強度を高くする必要上、重くなったり、また得られた定着物の定着面が光沢化したり、しわが生じたりするなどのトラブルがある。このため、トナーをさらに軟質にし、定着圧力を下げる努力がなされているが、トナーが軟質化すると、現像器内で、わずかの力でトナーが凝聚、融着を起こしたりするため、耐久性能が著しく低くなり、保存

安定性も悪くなる。

このため、特公開54-8104号等に見られるように、軟質物質を芯材料としてその周囲を硬質樹脂で被覆したマイクロカプセルトナーが数多く発表されている。

しかしながら、現在に至るまで、実用性のあるものは、未だ発表されていない。これは、一つには、トナー材料として適性のある材料が、マイクロカプセルの材料としての適性があるとは限らず、マイクロカプセルの材料、特に壁を構成する材料に、トナーとしての現像適性、特に荷電制御性を与えることが難しいことにある。

現在、よく行なわれているカプセル化方法としては、壁となって、芯材物質を包み込む物質の溶液中に固体の芯材物質を分散し、熱あるいはその他の手段によって、溶媒を除去し、壁となる物質を、芯材となる物質の周囲に析出せしめるものがある。この方法は、定着性に優れた材料、現像性に優れた材料等、素性のはっきりした材料を、材料の性格を、そのままにして使用できる利点があ

く、機能分離性に優れ、被覆が剥離することがなく耐久性に優れたマイクロカプセルトナーを提供するものである。

その特徴とするところは、芯物質と壁物質からなるマイクロカプセル型のトナーにおいて、芯物質と壁物質との中間層としてポリビニルアルコール層を設けたマイクロカプセルトナーにある。

ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルをアルカリにより加水分解したもので、一般にケン化度70%以上のものを指す。ポリビニルアルコールは水溶性の高分子で、結晶性であり、有機溶媒には、二、三のアミン類、加熱時に酢酸、グリセリン、アセトアミド、フェノールなどに溶解するだけで、一般の有機溶媒には不溶である。また、ポリビニルアルコールは成膜性も良く、丈夫で、衝撃に耐え、引張りにも強く、他の樹脂への接着性も良い。また、ポリビニルアルコールは、疎水性のエチレン主鎖と、親水性の水酸基とを持つため、界面活性を有し、一般に疎水性である芯材物質を良く包囲すると同時に、疎水性の壁材物質に

るが、溶剤を使用するため、使用できる材料の組合せが限られたものになる。また、その限られた組合せの中でも、芯材物質が全く不溶というわけではなく、特に定着性を良くするために意識的に存在させられる低分子量成分が溶出することを完全に防止することは難しい。壁となる物質が芯となる物質の表面上に付着することをこの溶出成分が妨害したり、壁物質の中に芯材物質が混入する事により、現像性、耐久性に悪影響をおよぼしたりして、充分な機能分離が行ない得ないという問題がある。

さらに、上述の如き困難を克服し得たマイクロカプセルトナーにあっても、現像操作中に受ける衝撃によって、壁材が剥離する等の問題もあり、被覆の完全さ、被覆の丈夫さ等、マイクロカプセルトナーを実用化する上で、数多く解決しなければならぬ点が残っているのが現状である。

本発明の目的は、上述の如き欠点を解決したマイクロカプセルトナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、被覆の完全性が高

よっても良くぬれるという性質を持っている。これら、ポリビニルアルコールの諸特性により、芯材物質をまず、ポリビニルアルコールでマイクロカプセル化しておくと、次の壁材物質によるマイクロカプセル化の際に使用される溶媒に対し、芯材が保護されるために、芯材が、壁材の中に混入して、壁材としての機能を低下させることもなく、壁材のぬれ性、密着性も良くなり、耐衝撃性も高いトナーを得ることができる。

市販のポリビニルアルコールとしては、ケン化度88%~ほぼ100%、重合度300~3000のものを入手できるが、ケン化度が高い程、結晶性も高くなり、熱処理をすることにより耐水性も出てくるので、ケン化度はより高いものの方が好ましく、重合度については、水溶液とした時の取扱性から、1700程度が適当である。

ポリビニルアルコールによる芯材のカプセル化方法としては、ホウ酸、ホウ砂、あるいは、粘土やシリカのようなケイ酸、あるいは珪基性で銅イオンとの反応によりポリビニルアルコールをゲル

化させる方法があるが、無機塩により、ポリビニルアルコールを脱水、相分離させる方法が、カプセル化の簡便がやりやすくて良い。

無機塩としては $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 ZnSO_4 、 CuSO_4 、 FeSO_4 、 MgSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 NH_4NO_3 、 NaNO_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 KNO_3 、 NaCl 、 KCl 、 Na_3PO_4 、 K_2CrO_4 、 H_3BO_3 などがあるが、塩安と芒硝が、適当である。

無機塩により析出した、ポリビニルアルコール膜は、そのままで、冷水不溶であるが、熱処理することにより、結晶化度を高め、耐水性を良くすることができる。熱処理法としては、飽和した硫酸水溶液中で $140 \sim 160^\circ\text{C}$ に熱する湿式処理、空气中で $180 \sim 200^\circ\text{C}$ に熱する乾式処理がある。

ポリビニルアルコールにより被覆されたマイクロカプセルに現像性を付与するために第二壁を設ける方法としては、固体芯を被覆する公知のマイ

ル樹脂；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのビニリデン樹脂；エチレン、プロピレンなどのオレフィン樹脂；ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホネート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、エポキシ樹脂、ロジン、変成ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、メラミン樹脂、ポリフェニレンオキサイドのようなポリエーテル樹脂あるいはチオエーテル樹脂、などの単独重合体、あるいは共重合体、もしくは混合物が使用できる。また、ポリビニルアルコールの水酸基は、アルデヒド、酸クロライド、イソシアネート、等と反応するので、それ等の官能基を有する物質との反応により、第二壁を設けることもできる。

マイクロカプセル壁の厚さとしては、中間層のポリビニルアルコール壁では、芯物質に対し、 $10 \sim 12\text{wt}\%$ あればかなり良く、 $3 \sim 5\text{wt}\%$ で第二壁本来の性質を発現させることができる。

芯物質としては、用定トナーとして使用する時

クロカプセル化方法がとれる。スプレードライ法は簡便ではあるが、フリーの墨材が生じやすいので、相分離法、液中乾燥法、融解分散冷却法等、液媒体中でのマイクロカプセル化方法が適当である。

第二壁の物質としては、公知の樹脂が使用可能であり、例えば、次の様なモノマー類から成る樹脂がある。スチレン、P-クロロスチレン、P-ジメチルアミノスチレンなどのスチレン及びその置換体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸N、N-ジメチルアミノエチルエステルなどのアクリル酸あるいはメタクリル酸のエステル；無水マレイン酸あるいは無水マレイン酸のハーフエステル、ハーフアミドあるいはジエステルイミド、ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾールなどの含窒素ビニル樹脂；ビニルホルマール、ビニルブチラールなどのビニルアセタール；塩化ビニル、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどのビニ

ル樹脂；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのビニリデン樹脂；エチレン、プロピレンなどのオレフィン樹脂；ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホネート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、エポキシ樹脂、ロジン、変成ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、メラミン樹脂、ポリフェニレンオキサイドのようなポリエーテル樹脂あるいはチオエーテル樹脂、などの単独重合体、あるいは共重合体、もしくは混合物が使用できる。また、ポリビニルアルコールの水酸基は、アルデヒド、酸クロライド、イソシアネート、等と反応するので、それ等の官能基を有する物質との反応により、第二壁を設けることもできる。

熱定トナーとしては、スチレン-ブタジエン樹脂などのようにゴム弾性を示すもの、あるいは、三官能以上の基を有するポリエステル樹脂、あるいは、カルボン酸基を含む樹脂を金属で架橋したもの、あるいは、架橋性モノマーを混合して、主鎖間に架橋部を設けたもののよう、三次元網目構造を持たせたものがヒートロール定着器を用いた場合、熱オフセットに強く、これらに低分子層成分を適量混合して分子量分布をブロードにすることによって定着温度を比較的低くおさえる一方、熱オフセット性も改善することができる。

この芯物質中には、使用目的に応じ、洗顔料等の着色材、酸化鉄のような磁性体を混合することができる。

また、得られたマイクロカプセルトナーに流動

性を持たせる目的で、あるいは他の目的で、コロイド状シリカ、酸化セリウム、金属石ケン等を外添することができる。

以下、実施例でもってその詳細を説明する。

(実施例 1)

155°パラフィン	7 0 wt
カルナバワックス	1 5 wt
エチレン-酢酸ビニル樹脂	1 5 wt
磁性体	6 0 wt

からなる混合物を融解、撹拌して磁性体を良く分散したものを吹移し、5～20 μ （平均粒径10.2 μ ）の粒子サイズの芯材を得た。この芯材 100 g を下記の組成のポリビニルアルコール水溶液中に分散した。

ポリビニルアルコール （ケン化度98～100%，重合度1700）	1 0 gr
界面活性剤	0.5 gr
水	1000 gr

45～50℃に保ちながら、硫酸アンモニウム飽和水溶液を撹拌下で、芯材を分散したポリビニルアルコール中に滴下し、一旦、粘度が上昇し、再び溶液の粘度が低下した時点で滴下を止め、飽和量より過剰の硫酸アンモニウムを加えて、150℃まで急速に昇温し、この温度を10分間保った後、口退し、冷水にて水洗し、乾燥して、パラフィン

・カルナバワックス・エチレン-酢酸ビニル樹脂
・磁性体からなる芯と、ポリビニルアルコールからなるカプセル壁を有するマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセル 100 grを以下の組成を有する第二カプセル壁材溶液

塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体	3 gr
D M F	300 ml

中に分散し、撹拌下、水を滴下し、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体を相分離せしめ、生じたコアセルベートで、マイクロカプセルを包囲せしめた。その後、さらに水を加え続けてコアセルベートを脱水し、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体層を硬化せしめて、パラフィン・カルナバワックス・エチレン-酢酸ビニル・磁性体からなる芯をポリビニルアルコール、さらに塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体からなるカプセル壁で被覆したマイクロカプセル化磁性トナーを得た。

この磁性トナーは、酸化鉄粉キャリアに10

wt%混入して、常法によりトリボを測定すると、-22 μ c/gの高い負荷磁性を示した。この磁性トナーを圧力定着方式を採用した複写機、NP-120（キャノン株式会社製）に適用したところ、非常に鮮明な画像を得た。未定着画像を取り出し、別に定着圧を設定した定着器を通してその定着圧を測定したところ、線圧12 kg/cmであり、定着機が劣化したり、定着紙がそつたりすることはなかった。この磁性トナーをNP-120機でさらに連続複写を重ねたところ、初期から、画像鮮度 1.5 ± 0.1 を保ち5万枚複写の時点でも、画質は良好で、現像器中でのトナーの凝集も見られなかった。

また、この磁性トナーを60℃で1ヶ月保存しても全く性能の劣化はなかった。

(比較例 1)

実施例1の芯材はそのまま10 kg/cmの定着線圧を示すが、凝集がひどく全く現像適性がない。そこで、ポリビニルアルコール層を設けないこと以外は実施例1と同様にしてマイクロカプセル化

を計った。得られた磁性トナーは実施例1と同様の方法にてトリボを測定したところ、 $-16 \mu\text{c/g}$ を示した。この磁性トナーをNP-120機に適用したところ、画像濃度は 1.2 ± 0.1 であり、耐久とともに徐々に低下し、1万枚で0.5を切った。

またこの磁性トナーを60℃で3日間放置したところ、画像濃度は0.5まで低下した。

(実施例2)

2,2-ビス(4-グリニツルオキシフェニル)プロパン	50mol%
フマール酸	47mol%
トリメリ酸	3mol%

Mw = 60,000 Mv/Mn = 12

なる組成を有するポリエステル100重量部にカーボンブラック5部を混合、撹拌混練し、粉碎して3~20 μ (平均粒径82 μ)の着色微粒子を得た。

芯材として

この着色微粒子を \wedge 芯材/壁材比が12/1になるようにポリビニルアルコール水溶液を調整し、実施例1と同様にして、着色ポリエステル含有ポリビニルアルコール壁マイクロカプセルを得た。

た。このマイクロカプセルトナーを、二成分現像方式を採用したNP-8500 super(キャノン株式会社製)に適用したところ、非常に鮮明で、コントラストの高い画像を得た。このマイクロカプセルトナーは、シリコーンゴムローラーと、テフロンローラーからなるヒートロール定着器(線圧2kg/cm)で、その定着点を測定したところ、130℃で定着し、200℃を超えてもオフセット現象は見られなかった。

また、このカプセルトナーは30℃、90%RHの高湿環境下においても、常湿常湿時の画像濃度の90%以上の画像濃度を保持していた。

耐久性能も高く、50万枚を超えても劣化はなかった。

(比較例2)

実施例2の芯材は、130℃の定着点と200℃以上の耐ヒートオフセット性を有するが、帯電特性は弱い負荷電性を示し、高湿環境下ではほとんどトリボを有しなかった。そこで、ポリビニルアルコール層を設けないこと以外は実施例2と同

このマイクロカプセル100grを、以下の組成を有する第二カプセル壁材溶液中に分散し、攪拌下

スチレン-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体(98:2)	5 gr
MBK	300 ml

ノーオクタンを添加し、スチレン-N,N-ジメチルアミノメタクリレート共重合体を相分離せしめ、生じたコアセルベートで、マイクロカプセルを包囲せしめた。その後、カプセル化浴温を40℃に昇温し、MBKを揮発せしめて、スチレン-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体層を硬化せしめ、ろ過乾燥して、カーボンブラックポリエステルからなる芯を、ポリビニルアルコール、さらにスチレン-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体からなるカプセル壁で被覆したマイクロカプセル化トナーを得た。

このマイクロカプセルトナーは、酸化鉄粉キャリアーに10wt%混入して、常法によりトリボを測定すると、 $+26 \mu\text{c/g}$ の高い正荷電性を示し

ばにして、マイクロカプセル化を計った。得られたマイクロカプセルトナーは、実施例2と同様の方法にて、トリボを測定したところ、 $+22 \mu\text{c/g}$ を示した。

このマイクロカプセルトナーを、NP-8500機に適用したところ、画像濃度は、まあ出てくるものの、背景のかぶりが多かった。連続して、画像し耐久を行なったところ、1万枚を超えたあたりで、背景のかぶりが著しく多くなり、同時に、現像器の周囲が白い微粉で汚染されていた。この白い微粉は、壁材のスチレン-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体と同組成であつた。

また、このカプセルトナーは、35℃85%RHの高湿環境下では、常湿常湿時の画像濃度の40%以下に画像濃度が低下した。

出願人 キャノン株式会社

代理人 丸 島 誠 一

THIS PAGE BLANK (USP-2)